

UNIVERSITE DE BORDEAUX
FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1923-1924 — N° 146

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE

DE

L'ACIDE CYANHYDRIQUE

EN PRÉSENCE D'IODURE



THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Mention " PHARMACIE "

présentée et soutenue publiquement le Jeudi 24 Juillet 1924

PAR

Roger-Bernard-Émile FOSSE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

CROIX DE GUERRE

Né à PESSAC (Gironde), le 3 août 1892.

Examineurs de la Thèse	{	MM. CHELLE, professeur.....	<i>Président.</i>
		DUPOUY, professeur.....	} <i>Juges.</i>
		LABAT, professeur.....	
		GOLSE, agrégé.....	

BORDEAUX

IMPRIMERIE DE L'ACADÉMIE ET DES FACULTÉS

Y. CADORET

17, RUE POQUELIN-MOLIÈRE, 17

1924



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE BORDEAUX
FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1923-1924 — N° 146

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE

DE

L'ACIDE CYANHYDRIQUE EN PRÉSENCE D'IODURE

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Mention " PHARMACIE "

présentée et soutenue publiquement le Jeudi 24 Juillet 1924

PAR

Roger-Bernard-Émile FOSSE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

CROIX DE GUERRE

Né à PESSAC (Gironde), le 3 août 1892.

Examineurs de la Thèse	{	MM. CHELLE, professeur.....	Président.
		DUPOUY, professeur.....	Juges.
		LABAT, professeur.....	
		GOLSE, agrégé.....	

BORDEAUX
IMPRIMERIE DE L'ACADÉMIE ET DES FACULTÉS

Y. CADORET

17, RUE POQUELIN-MOLIERE, 17

1924

FACULTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

M. SIGALAS..... Doyen.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. LANELONGUE, BADAL, PITRES, ARNOZAN, POUSSON.

PROFESSEURS

	MM.		MM.
Clinique médicale.....	VERGER.	Zoologie et parasitologie.....	MANDOUL.
id.....	CASSAËT.	Médecine expérimentale.....	FERRÉ.
Clinique chirurgicale.....	CHAVANNAZ.	Clinique ophtalmologique.....	LAGRANGE.
id.....	VILLAR.	Clinique chirurgicale infantile et orthopédie..	N.
Pathologie et thérapeutique générales.....	CRUCHET.	Clinique gynécologique.....	BÉGOUIN.
Clinique d'accouchements.....	RIVIÈRE.	Clinique médicale des maladies des enfants..	MOUSSOUS.
Anatomie pathologique et microscopie clinique.	SABRAZÈS.	Chimie biologique et médicale.....	DENIGÈS.
Anatomie.....	PICQUÉ.	Physique pharmaceutique.....	SIGALAS.
Anatomie générale et histologie.....	G. DUBREUIL.	Médec. coloniale et clinique des malad. exotiques	LE DANTEC.
Physiologie.....	PACHON.	Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.	W. DUBREUIL
Hygiène.....	AUCHÉ.	Pathol. ext. et chirurg. opératoire et expériment.	GUYOT.
Médecine légale et déontologie.....	LANDE.	Clinique des maladies nerveuses et mentales.	ABADIE.
Physique biologique et clin. d'électricité médicale	BERGONIÉ.	Clinique d'oto-rhino-laryngologie.....	MOURE.
Chimie.....	CHELLE.	Toxicologie et hygiène appliquées.....	BARTHE.
Botanique et matière médicale.....	BEILLE.	Hydrologie thérapeutique et climatologie....	SELLIER.
Pharmacie.....	DUPOUY.		

MM. PRINCETEAU (Anatomie). — LABAT (Pharmacie). — CARLES (Thérapeutique et pharmacologie).
PETGES (Vénérologie).

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.		MM.
Anatomie et embryologie.....	VILLEMEN.	Médecine générale.....	MICHELEAU.
Histologie.....	LACOSTE.	id.....	BONNIN.
Physiologie.....	DELAUNAY.	Maladies mentales.....	PERRENS.
Anatomie pathologique.....	MURATET.	Chirurgie générale.....	ROCHER.
Parasitologie et sciences naturelles.....	R. SIGALAS.	id.....	DUVERGEY.
id.....	N.	id.....	PAPIN.
Physique biologique et médicale.....	RECHOU.	id.....	JEANNENEY.
Chimie biologique et médicale.....	N.	Obstétrique.....	PERY.
Médecine générale.....	MAURIAÇ.	id.....	FAUGÈRE.
id.....	LEURET.	Ophtalmologie.....	TEULIÈRES.
id.....	DUPERIÉ.	Oto-rhino-laryngologie.....	PORTMANN.
id.....	CREYX.	Pharmacie.....	GOLSE.

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.		MM.
Clinique dentaire.....	CAVALIÉ.	Démonstrations et préparations pharmaceutiques	LABAT.
Médecine opératoire.....	JEANNENEY.	Chimie pharmaceutique.....	GOLSE.
Accouchements.....	PERY.	Chimie analytique.....	N.
Ophtalmologie.....	CABANNES.	Hygiène appliquée.....	N.
Puériculture.....	ANDÉRODIAS.		

Orthopédie chez l'adulte, pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes... MM. ROCHER.
Cours complémentaire annexe. — Prothèse et rééducation professionnelle..... GOURDON.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME ET A MA FILLE

A MON FRÈRE

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MES MAÎTRES

DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

A MON PRESIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE^e PROFESSEUR CHELLE

*Professeur de chimie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie
de Bordeaux.*

Hommage de respectueuse gratitude.

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE

DE

L'ACIDE CYANHYDRIQUE

EN PRÉSENCE D'IODURE

INTRODUCTION

Jusqu'à la publication des travaux de M. Chelle sur la toxicologie de l'acide cyanhydrique, la mise en évidence et le dosage de ce toxique après un empoisonnement étaient considérés comme presque impossible, quelques jours après la mort.

En effet, les traités classiques de toxicologie admettaient la disparition rapide de l'acide cyanhydrique dans les tissus après la mort. On supposait que cet acide se transformait en CO^2 et NH^3 en passant, peut-être, par le stade intermédiaire de formiate.



M. Chelle a prouvé que tout l'acide cyanhydrique n'obéissait pas à ces égalités et que, dès les premières heures après la

mort, les fermentations sulfhydriques se développaient et H^2S produit réagissait sur HCN , donnant de l'acide sulfocyanique.



Comme CSNH est très stable et résiste à la putréfaction cadavérique, la présence de quantités notables de ce produit permet de conclure à un empoisonnement par l'acide cyanhydrique, lequel aurait subi la réaction de l'égalité (4).

Pour doser les traces d'acide sulfocyanique dans un milieu complexe, M. Chelle a donné une méthode dans laquelle on oxyde l'acide sulfocyanique par l'acide chromique pour le transformer en acide cyanhydrique.

Dans ce milieu, Bichromate + Acide sulfurique, le chlore des chlorures n'est pas libéré. Le brome non plus (1) ; par contre, l'iode le sera. Une réaction secondaire interviendra. L'acide cyanhydrique et l'iode libéré donneront :



lequel donne, en présence d'eau :



cet acide cyanique ne sera pas décelable.

Un criminel averti n'aurait donc qu'à faire absorber à sa victime un mélange de cyanure et d'iodure pour être certain de l'impunité, puisqu'on ne retrouverait plus l'acide cyanhydrique.

Mais en modifiant légèrement la technique, on pourra éviter la réaction perturbatrice (6). On pourra retrouver HCN même après sa transformation *post mortem* en acide sulfocyanique.

Tel a été le but de ce travail.

Dans un premier chapitre, nous rappellerons la méthode de

(1) Le brome n'est pas libéré comme nous l'avons vérifié, car le milieu n'est pas suffisamment acide.

dosage de l'acide cyanhydrique dans un milieu complexe, nous verrons l'influence perturbatrice des iodures, et nous indiquerons le procédé employé pour éviter cet écueil.

Dans un deuxième chapitre, nous décrirons la technique suivie au cours de nos expériences.

Le troisième chapitre contiendra l'exposé et le résultat de nos expériences.

CHAPITRE PREMIER

Recherche toxicologique de l'acide cyanhydrique, en particulier en présence d'iodure.

Nous exposerons rapidement les procédés de dosage que nous empruntons à M. Chelle ⁽¹⁾.

Appareil. — Un grand flacon (ou une bonbonne) d'une trentaine de litres (F) est bouché par un bouchon à trois trous. L'un donne passage à la douille d'un entonnoir (E) par lequel arrive l'eau (cette eau remplissant le flacon (F) en chassera l'air dans les barboteurs). Il est muni d'une tubulure latérale (*d*) qui servira de trop-plein, enfin à l'extrémité de la douille on a fixé un tube recourbé (*e*). On constitue ainsi un système grâce auquel l'eau qui s'écoulera en (F) aura toujours une pression constante.

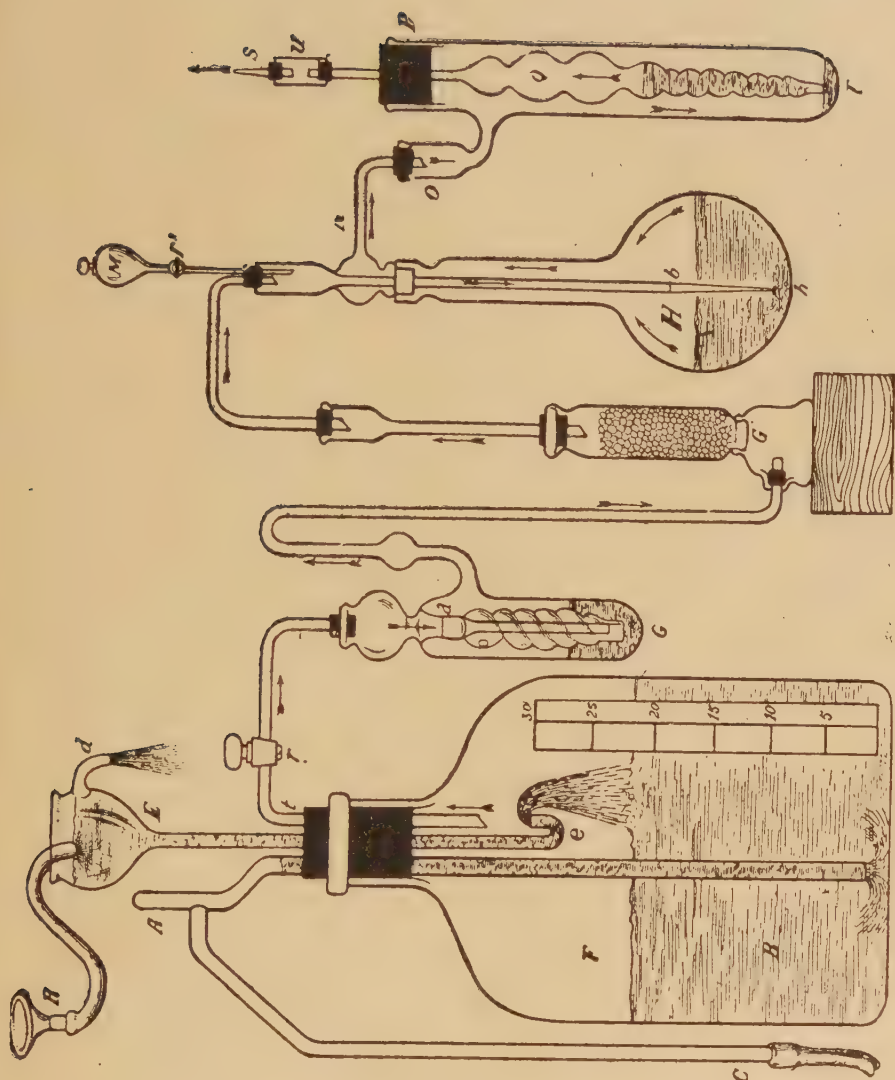
Au second trou est fixé un siphon BAC ⁽²⁾ et par le troisième trou passe le tube (*t*) qui conduira l'air expulsé de ce flacon dans le barboteur (G) ⁽³⁾ renfermant une solution de soude, puis dans l'éprouvette à dessiccation (G') contenant de la ponce sodée, de manière à bien retenir l'acide carbonique ⁽⁴⁾. L'air

(1) Chelle, *Contribution à la toxicologie de l'acide cyanhydrique*, p. 11.

(2) L'expérience démontre qu'un siphon courbe ordinaire ne peut assurer un amorçage et un fonctionnement automatique de l'appareil, nécessités expérimentales auxquelles nous avons pu pourvoir par le dispositif indiqué sur la figure et dont nous donnerons ultérieurement une explication détaillée.

(3) Nous recommandons pour cet usage un grand barboteur de Vigreux, dont le type est figuré dans notre schéma.

(4) Il y a grand intérêt à bien priver l'air de CO_2 ; sinon ce gaz pourrait saturer la solution de potasse N/10 du barboteur récepteur T et compromettrait l'opération, CO_2 déplaçant CyH des cyanures alcalins.



purifié de la sorte arrive en *h*) le plus près possible du fond du ballon (H), où l'on introduit, par l'intermédiaire de la boule à brome (M), le liquide cyanhydrique à examiner. Ce ballon (H) est bouché à l'émeri; il a une capacité de 150 à 200 cc. au maximum.

Le courant gazeux passe ensuite par le tube à dégagement (N) et vient barboter dans une solution de potasse qui capte tout CyH contenu primitivement dans le liquide du ballon H et entraîné par l'air.

Il est indispensable, pour bien capter CyH, d'avoir un excellent barbotage dans une solution alcaline; il est des cas où le volume de cette solution devra être très petit ($v = 2$ et même 1 cc.). C'est pour cette raison que nous conseillons l'usage du barboteur démontable que nous avons imaginé.

Il consiste essentiellement en un gros tube à essai T (de 30 centimètres de longueur sur 7 centimètres de largeur), avec une tubulure latérale O pour l'adaptation au tube à dégagement N du ballon, et à l'extrémité P obturée par un bouchon percé d'un trou. A ce bouchon est fixée la pipette hélicoïdale Q (de construction facile) qui vient plonger le plus près possible du fond du tube T. Dans le tube T, on met la solution captante alcaline; le courant d'air exerçant pression fait remonter le liquide dans la pipette hélicoïdale Q où le barbotage se produira.

L'extrémité supérieure de cette pipette hélicoïdale est munie d'un dispositif en verre U, pour faciliter la fixation du tube effilé S qui permet, suivant le calibre de son orifice externe, de régler l'écoulement en F à la volonté de l'expérimentateur.

Une vitesse d'écoulement de 25 litres à l'heure nous paraît la plus convenable.

Mode opératoire. — On met dans le tube T le volume v de solution de potasse N/10 dans lequel on peut capter CyH, on bouche ce tube en ayant soin que la pipette hélicoïdale vienne tout à fait au fond, puis on fixe au tube à dégagement N du ballon. L'appareil est alors prêt à fonctionner.

On ouvre le robinet R, l'eau s'écoule dans le flacon F, puis on voit l'air chassé dans le barboteur G en même temps que

le niveau s'élève dans l'entonnoir E jusqu'au trop-plein *d*. A partir de ce moment, l'eau s'écoule en F, sous pression constante.

Pour assurer l'étanchéité constante de l'appareil, on obture avec la pulpe de l'index l'extrémité du tube effilé S; l'eau ne doit plus alors s'écouler dans le flacon F, et, dans le barboteur G, il ne doit plus y avoir de courant gazeux, ce qui montre que l'appareil ne présente aucune fuite. On ferme alors le robinet *r*, puis, par l'intermédiaire de la boule à brome M et du robinet *r'*, on fait arriver dans le ballon H le liquide et 5 cc. d'acide sulfurique au demi. Le robinet *r'* étant fermé, on ouvre *r* : l'appareil est en marche.

On laisse ainsi passer le courant pendant trois heures. Au bout de ce temps, on peut considérer l'opération comme terminée; on ferme R, on détache le tube T, on enlève la pipette hélicoïdale et on décante la solution de potasse dans laquelle on caractérisera et dosera l'acide cyanhydrique.

Cette pipette permet non seulement d'assurer une bonne captation de l'acide cyanhydrique pour $v = 10$ cc., mais pour des volumes beaucoup plus faibles, même pour $v = 1$ cc.

Grâce à cet appareil et à ce mode opératoire, nous avons pu entraîner 0 milligr. 01 de CyH contenu dans 50 cc. de liquide placés en H et le capter en T dans 1 cc. de KOH N/10, pour pouvoir effectuer alors avec succès la réaction au bleu de Prusse (limite 0 milligr. 0075 de CyH dans 1 cc.).

Recherche et dosage de l'acide cyanhydrique. — Sur des parties aliquotes de la solution de potasse N/10 qui doit contenir tout CyH du liquide examiné, on pourrait faire la réaction phtalique, ou celle de l'iso-purpurate; mais nous ne retiendrons que celles au bleu de Prusse et à l'iodure d'argent, à cause de leur spécificité absolue.

Bleu de Prusse. — On prend 1 cc. de la solution potassique captante et on effectue la réaction comme nous l'avons indiqué précédemment.

Avec les quantités de CyH comprises entre 0 milligr. 10 et 0 milligr. 01, on pourrait faire des dosages colorimétriques,

mais il n'y a là aucun intérêt, puisque la méthode à l'iodure d'argent, plus sensible, permet un dosage volumétrique.

Iodure d'argent. — Mettre dans un gros tube à essai ou mieux dans un flacon de cristal à faces parallèles de manière à avoir plus d'épaisseur, 1, 2, 3, a , cc. de la solution potassique renfermant CyH entraîné et ajouter, par demi-centimètre cube, l'iodure d'argent ammoniacal N/10.000 (préparé au moment du dosage) jusqu'à persistance du louche.

Si nous désignons par a le volume du liquide alcalin cyanuré introduit dans la prise d'essai, par n le volume de centimètres cubes d'iodure d'argent N/10.000 nécessaire pour obtenir l'opalescence, nous aurons :

$$\text{CyH contenu dans } (a) \text{ cc.} = 0 \text{ milligr. } 0054 \times n - x \text{ (}^1\text{)}.$$

Techniques employées.

1° Directement (applicable au sang seulement) (2). — Prendre : sang, 40 grammes; solution chaude d'acide picrique à 5 p. 100, q. s. pour 100 cc. Filtrer, prélever 50 cc. de filtrat, les soumettre alors à la technique générale.

Placer ces 50 cc. dans le ballon H, ajouter 5 cc. d'acide sulfurique au demi, faire passer un courant d'air pendant deux heures et demie environ à la vitesse de 20 à 25 litres à l'heure. On a ainsi CyH que l'on recueille dans la solution de potasse N/10 du tube barboteur T.

Changer le tube barboteur T, ajouter dans le ballon h un excès de la solution de chromate de potasse à 20 p. 100 (5 cc. environ) et faire passer ensuite le courant d'air. On a ainsi CyH correspondant à CSNH.

Dans les deux cas le volume (v) de potasse N/10 captant CyH a été de 4 cc.; 1 cc. contiendra le toxique de 5 grammes de sang.

(1) x est un facteur de correction qui correspond à la quantité de réactif argentique nécessaire pour percevoir le louche.

(2) Chelle, *loc. cit.*, p. 51.

2° *Distillation préalable (applicable aux organes et au sang).*

— Organe bien découpé aux ciseaux, 40 grammes; eau distillée, 75 cc. + acide phosphorique, 5 cc. Distiller et recueillir 50 cc.

a) Traiter ce distillat, suivant notre technique, pour rechercher CyH, car l'acide sulfocyanique peu volatil est, comme nous l'avons vu, resté dans le ballon. Le volume (v) de potasse N/10 captant CyH a été pris égal à 4 cc. (1 cc. contiendra le toxique de 10 grammes d'organes).

b) Le résidu resté dans le ballon est transvasé dans une fiole jaugée de 100 cc.; on complète le volume avec la solution picrique, on agite et on filtre. Sur 50 cc. de filtrat, on recherche l'acide sulfocyanique en faisant agir le mélange sulfochromique. Lorsque cette recherche portera sur le tissu hépatique, comme le liquide contiendra beaucoup de corps réduisant le chromate de potasse (hydrates de carbone, etc.), il faudra employer un gros excès de chromate. Pour ne pas diluer ce liquide, il vaudra mieux y ajouter, non pas du chromate de potasse en solution, mais en nature (5 à 10 grammes). Le volume v de la solution alcaline captante a encore été pris égal à 4 cc. (Nous admettons que les 50 cc. de liquide filtré contiennent le toxique correspondant à 20 grammes d'organes).

Dosages. — Les dosages sont effectués sur 2 cc. de solution captante de volume $v = 4$ cc. avec la solution d'iodure d'argent ammoniacal N/10.000. Les calculs sont donnés par les expressions suivantes (en désignant par n le nombre de centimètres cubes d'iodure d'argent N/10.000 nécessaires pour avoir persistance du louche).

Cas où (v) correspond à 20 grammes d'organes (directement et cas *b*) :

$$\text{CyH par kilo} = 0 \text{ milligr. } 0054 \times 2n \times 50$$

$$\text{CSNH par kilo} = 0 \text{ milligr. } 0118 \times 2n \times 50$$

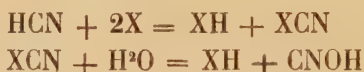
Cas où (v) correspond à 40 grammes d'organes (cas *a*) :

$$\text{CyH par kilo} = 0 \text{ milligr. } 0054 \times 2n \times 25$$

$$\text{CSNH par kilo} = 0 \text{ milligr. } 0118 \times 2n \times 25$$

**Cas où le sulfocyanate se trouve en présence
de bromure et d'iodure.**

Il a été établi, d'une part, que CyH se transformait au cours de la putréfaction en CSNH, mais que, d'autre part, il était possible de faire réapparaître cet acide cyanhydrique et de le doser sous sa première forme, à condition d'éviter l'influence perturbatrice des halogènes ⁽¹⁾ :



Le mélange sulfochromique convient très bien pour cette transformation de CSNH en HCN; de plus, comme il ne dégage pas de chlore des chlorures, notre procédé de dosage est applicable en présence de ces sels. Au contraire, il ne le sera pas si, dans le milieu, il existe des bromures et des iodures, puisque l'acide cyanhydrique produit se trouvera mélangé avec le brome et l'iode libérés.

Si l'on substitue l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique, l'oxydation chromique de CSNH se fait encore très bien. Ce mélange ne libère pas le brome des bromures et notre procédé devient dès lors applicable lorsque le sulfocyanate se trouvera mélangé avec des chlorures et des bromures, mais il sera toujours en défaut en présence des iodures.

Or, il pourra se présenter des cas d'intoxication où la victime aura absorbé un cyanure mélangé à des bromures et à des iodures. L'expert qui voudra retrouver le toxique à l'état de CyH, après sa transformation en CSNH, se heurtera à l'influence perturbatrice de ces halogènes. C'est pourquoi nous avons étudié la question : « Dosage de traces de sulfocyanates en présence d'iodures et de bromures avec, comme idée directrice, dosage de CyH réapparu.

(1) Chelle, *loc. cit.*, p. 68.

Nous avons fait avec une solution contenant du sulfocyanure d'ammonium, des chlorure, bromure et iodure de potassium de nombreux essais dont nous mentionnerons quelques-uns :

1° Précipitation du tout à l'état de sulfocyanate, chlorure, bromure et iodure d'argent par addition d'azotate d'argent.

a) Le précipité recueilli sur filtre est dissous dans l'ammoniaque puis additionné d'acide sulfurique et de chromate. Nous pensions que le sulfocyanate d'argent serait attaqué par le mélange oxydant, comme cela a lieu lorsqu'il est seul, tandis que l'iodure et le bromure d'argent ne le seraient pas. Les résultats ont été négatifs;

b) Le précipité a été soumis à l'action de l'hydrogène naissant en milieu acide et alcalin. Les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants;

2° Addition à la solution complexe d'alun ferrique; chauffer pour chasser l'iode, et, dans le résidu, recherche de l'acide sulfocyanhydrique. Résultats négatifs;

3° Distillation à siccité dans le vide après acidification par 2 cc. d'acide phosphorique. Résultats négatifs, car de l'iode est libéré et passe dans le distillat;

4° Précipitation de l'iodure seul à l'état d'iodure de palladium ou de césium; ce précipité a été englobé par l'absorption colloïdale avec du sulfate de baryte. Le liquide filtré, débarrassé d'iodure, a été soumis à l'action du mélange sulfochromique. Les résultats ont été excellents, mais le prix élevé des réactifs nous a fait rejeter ce procédé pour les usages courants;

5° Épuisement par l'éther. Résultats encore négatifs. Par suite du fort degré d'acidité du milieu, un peu d'iode est mis en liberté et passe en dissolution dans l'éther; cette libération d'iode est beaucoup plus accentuée si l'éther contient des traces d'ozone ou d'eau oxygénée, comme cela arrive fréquemment. La méthode d'épuisement par l'éther permettra d'isoler l'acide sulfocyanique seul, si l'on empêche la libération d'iode; il suffira pour cela de faire l'épuisement en présence d'un peu d'hyposulfite ou de bisulfite alcalin.

Essais. — Nous avons fait deux solutions, l'une contenant

simplement CyK + CSNK, l'autre un mélange de CyK, CSNK et IK. Nous avons traité d'après les techniques ci-dessus :

Solution A.

CyK correspondant à CyH 0 milligr. 50 par litre.
CSNK » 0 milligr. 50 »

Solution B.

CyK correspondant à CyH 0,50 par litre.
CSNK » 0,50 »
IK » I 100 »

Voici les résultats :

	Solution A.	Solution B.
CyH provenant du cyanure.....	0 millig. 48	0 millig. 48
CyH provenant du sulfocyanure..	0 millig. 52	0,00

Cette expérience nous montre bien que lors de la mise en liberté de l'acide cyanhydrique provenant du sulfocyanate, l'iode libéré sous l'influence du mélange oxydant chromate et SO_4H^2 s'est combiné à l'acide cyanhydrique et a donné les réactions perturbatrices 5 et 6, déjà mentionnées page 10.

Essai : II. Nous avons traité la solution B selon la technique indiquée par M. Chelle pour isoler CSNH ⁽¹⁾.

a) 50 cc. solution B ont été traités d'après la technique sus-indiquée pour les débarrasser de CyH;

b) Ces 50 cc. ont été ensuite additionnés de 10 cc. HCl fumant et de II à III gouttes de la solution de bisulfite de soude du commerce. Agiter avec 15 à 20 cc. d'éther, decanter l'éther, ajouter à la solution II à III gouttes de bisulfite et agiter avec 20 cc. d'éther. Faire un troisième épuisement identique.

Réunir les solutions éthérées et les ajouter à trois reprises avec 20 à 30 cc. de HCl au cinquième et II à III gouttes de bisulfite à chaque fois. Transvaser l'éther dans la capsule de

(1) Chelle, *Contribution à la toxicologie de l'acide cyanhydrique*, p. 70.

porcelaine, ajouter 10 cc. d'eau distillée et évaporer l'éther. Puis porter la capsule sur le bain-marie bouillant pour bien chasser SO^2 .

La solution aqueuse restante est alors soumise à notre technique action du mélange sulfochromique, entraînement de CyH formé, captation de ce dernier dans un volume déterminé de potasse à N/10 et titrage par l'iodure d'argent ammoniacal N/10.000.

Résultats :

CyH provenant de CyK 0 milligr. 53

CyH » CSNH... 0 milligr. 44

Conclusion. — Malgré l'iodure, il nous a été possible de mettre en évidence 90 p. 100 de l'acide cyanhydrique correspondant au CSNK.

CHAPITRE II

Technique du dosage.

Voici la méthode que nous avons cru devoir employer. Nous avons empoisonné des chiens, en leur faisant absorber des solutions cyanurées. Ces chiens ont été immédiatement après leur mort disséqués. Nous indiquerons plus loin les organes que nous avons choisis pour nos dosages.

A. *Recherche et dosage de l'acide cyanhydrique*. — Dès que la dissection du cadavre est terminée, chaque organe est divisé en portions de 30 grammes, exactement pesées, et chacune de ces portions est placée dans un flacon à large ouverture. Ce flacon préalablement stérilisé est aussitôt soigneusement bouché et étiqueté. C'est sur ces échantillons que les expériences devront se poursuivre.

Prendre les 30 grammes d'organe, les bien découper aux ciseaux et les placer dans un ballon avec 75 cc. d'eau distillée et 5 cc. d'acide phosphorique pur. Pour éviter la mousse qui se forme plus ou moins abondamment au cours de la distillation, nous avons trouvé utile d'ajouter quelques grains de pierre ponce et une petite quantité de paraffine.

Ceci fait, le ballon est mis en communication avec un réfrigérant. On distille et on recueille 50 cc. La distillation, comme l'a démontré M. Chelle, doit être poussée fort loin.

Dans ces conditions :

1 cc. du distillat contient le toxique correspondant à 1 gramme d'organe.

50 cc. de distillat sont placés dans le ballon de l'appareil à déplacement. On ajoute 5 cc. d'acide sulfurique au 1/2, on fait passer le courant d'air pendant trois heures à la vitesse

de 25 litres à l'heure. L'acide cyanhydrique est capté dans 5 cc. de potasse N/10 contenus dans le tube barboteur.

1 cc. contiendra le toxique de 10 grammes d'organe.

B. Recherche et dosage de l'acide sulfocyanique et de l'iodure.

— Dans le résidu de la distillation de l'organe en expérience resté dans le ballon sont contenus l'acide sulfocyanique et l'iodure. En effet, comme l'a démontré M. Chelle, l'acide sulfocyanique peu volatil ne passe pas à la distillation. L'iode de l'iodure n'est pas déplacé dans ces conditions.

Nous prenons ce résidu et le versons dans une éprouvette graduée bouchée hermétiquement avec un bouchon en caoutchouc, nous complétons le volume à 100 cc. avec une solution chaude d'acide picrique saturé à l'ébullition. L'éprouvette bien bouchée, on agite vigoureusement et on filtre. On recueille 50 cc. du filtrat, ces 50 cc. contiennent l'acide sulfocyanique et l'iodure (solution I).

Dans ces conditions :

1 cc. du filtrat contient l'acide sulfocyanique et l'iodure correspondant à 0,50 d'organe.

Séparation de l'acide sulfocyanique et de l'iodure. — Ces 50 cc. sont placés dans une boule à décanter et nous appliquons la technique exposée page 16.

Traitement par l'éther. — La solution éthérée contient SC NH. Le résidu de la solution I contient l'iodure.

A. Dosage de l'acide sulfocyanique. — Transvaser la solution éthérée dans une capsule de porcelaine, ajouter 10 cc. d'eau distillée et évaporer l'éther, puis porter la capsule sur le bain-marie pour bien chasser SO^2 . La solution aqueuse restante est alors soumise à la technique indiquée. Cette solution est placée dans le ballon de l'appareil à déplacement. On ajoute 5 cc. SO^2H^2 au 1/2 et 5 cc. de solution de chromate de potasse à 20 p. 100. Ce mélange sulfochromique agissant sur l'acide sulfocyanique en dégagera l'acide cyanhydrique qui sera entraîné par le courant d'air dans la solution de potasse N/10. Nous faisons le volume V de cette solution égal à 5 cc. (1 cc. contient le toxique de 5 grammes d'organe). On laisse passer le courant pendant trois heures et on dose.

Dosage de l'iodure. — Le résidu de la distillation (solution I) contient l'acide sulfocyanique et l'iodure. Nous en avons retiré l'acide sulfocyanique ; il reste, dans les reliquats des épuisements étherés, l'iodure.

Pour doser cet iodure, nous avons employé la méthode indiquée par M. Denigès pour la recherche de l'iode ⁽¹⁾.

Nous avons placé dans un tube 5 cc. du liquide, 2 cc. de chloroforme, 1 goutte d'azotite de soude au 1/100, 1 goutte d'acide sulfurique. Il se forme une coloration rouge violacé plus ou moins intense. Nous avons comparé ces colorations avec celles obtenues dans les mêmes conditions avec des solutions connues d'iodure.

Cette gamme de colorations doit être faite au moment du besoin, car elle se décolore rapidement à la lumière.

Cas particulier du sang. — Dans le cas du sang, la distillation étant assez difficile, nous avons, comme l'indique M. Chelle, précipité le sang à l'aide d'une solution chaude d'acide picrique à 5 p. 100, 30 cc. + eau distillée q. s. p. 100 cc. ; agiter, filtrer, prélever 50 cc. du filtrat. Ce filtrat contient HCN + l'iodure.

On traite par la méthode normale en déplaçant HCN par SO_4H^2 , après entraînement HCN, il reste dans la solution l'acide sulfocyanique et l'iodure. On traite comme précédemment.

Pratiques des expériences sur les animaux.

Nous avons fait absorber à un chien par voie buccale des mélanges de cyanure de potassium et d'iodure.

Aussitôt après la mort, l'animal a été disséqué et les organes répartis comme nous l'avons indiqué page 22.

Nos recherches et dosages ont porté sur les organes suivants : *estomac, sang, poumons.*

1° Ces organes ont été traités suivant la technique indiquée : les parties de poumons ou d'estomac ont été distillées ; le sang

(1) Denigès, *Chimie analytique*, p. 1085.

a été précipité par l'acide picrique. Dans le distillat ou le filtrat, nous avons dosé l'acide cyanhydrique ;

2° Les résultats de la distillation ont été soumis à la précipitation picrique et le liquide obtenu, au lieu d'être entièrement traité par l'éther pour l'isolement de l'acide sulfocyanique, a été divisé en deux parties égales.

a) Une de ces parties a été traitée suivant la technique déjà mentionnée pour la caractérisation de l'acide cyanhydrique, transformé en acide sulfocyanique, c'est-à-dire épuisement à l'éther ;

b) L'autre a été mise dans un ballon avec du chromate de potasse et de l'acide sulfurique ; on a distillé pour libérer l'iode, lequel a été ensuite dosé par la technique déjà indiquée. Comme on le verra, nous avons pleinement vérifié que l'acide cyanhydrique se transformait en acide sulfocyanique, mais aussi que, même en présence d'iode, cet acide sulfocyanique pouvait être ensuite retransformé en acide cyanhydrique, comme nous l'avons démontré page 21.

CHAPITRE III

Empoisonnement iodo-cyanuré.

Expérience n° 1.

Nous avons fait absorber à un chien, par voie buccale (à l'aide d'une sonde œsophagienne), 100 cc. d'une solution iodo-cyanurée.

Cette solution avait la composition suivante :

Cyanure de potassium.....	0,43	HCN correspondant	0,18
Iodure de potassium.....	2,45	I	» 1,87
Eau.....	100	cc.	

L'animal pesait 21 kil. 500. Au cours de l'empoisonnement, nous avons relaté les faits suivants :

Après deux minutes : L'animal tombe, puis se roule et traverse une période d'agitation très courte à laquelle succède la paralysie. Les membres sont tétanisés en extension.

Après quatre minutes : Relâchement urinaire.

Après six minutes : Secousse des muscles. Respiration saccadée. Râles.

Après dix minutes : Les mouvements respiratoires rythmés s'éloignent de plus en plus, deviennent encore plus pénibles.

Après quatorze minutes : Mouvements du train postérieur. Mort.

Immédiatement après la mort, l'animal a été disséqué. Le sang était rouge vif. La muqueuse stomacale était congestionnée. Nous avons recueilli l'estomac, le sang, les poumons. Nous avons aussitôt dosé dans une partie de chacun de ces organes

l'acide cyanhydrique. Le reste de ces organes, *pesé et placé* dans des flacons à large ouverture, a servi à nos expériences postérieures.

Voici les résultats de nos dosages. Nous les avons exprimés dans le tableau suivant en milligrammes par kilo d'organe.

		Milligrammes par kilo d'organe		
		2 heures après la mort.	20 jours après la mort.	40 jours après la mort.
Estomac. ...	HCN.....	97	5,4	0
	SHCN....	0	24	24
	I.....	60	64	54
Sang.....	HCN.....	189	62	5,4
	SHCN....	0	16	18
	I.....	150	120	130
Poumon ...	HCN.....	10,25	0	0
	SHCN....	0	8,64	7,52
	I.....	0	0	0

Nous avons été frappé de ne pas trouver d'iode dans le poumon et cette même recherche ayant été faite sur l'urine a été aussi négative. Cette absence d'iode ne peut être attribuée qu'à une différence d'absorption de l'iodure de potassium et de l'acide cyanhydrique. En effet, si nous établissons le rapport $\frac{\text{HCN}}{\text{I}}$ dans la solution toxique absorbée et dans les doses trouvées dans le sang et l'estomac tout de suite après la mort, nous trouvons :

$$\text{Solution toxique absorbée } \frac{\text{HCN}}{\text{I}} = \frac{0,18}{1,87} = 0,1$$

$$\text{Après la mort, dans l'estomac.... } \frac{97}{60} = 1,6$$

$$\text{Après la mort, dans le sang..... } \frac{189}{150} = 1,2$$

Ces rapports nous montrent que l'acide cyanhydrique a diffusé beaucoup plus rapidement dans l'organisme que l'iode et nous expliquent l'absence de l'iode dans le poumon et dans l'urine, car l'intoxication a été trop rapide.

Or, nous avons vu que le but de notre travail était de retrouver l'acide cyanhydrique en présence d'iodure; il était donc intéressant d'essayer d'inonder l'organisme d'iode, c'est pourquoi nous avons, dans les expériences suivantes, fait absorber l'iodure avant le cyanure de potassium et non le mélange.

Expérience n° 2.

Pour cette expérience, nous avons opéré de la façon suivante : Nous avons fait absorber la solution iodurée et une heure après la solution cyanurée. De cette façon, l'iode a eu suffisamment le temps de s'assimiler pour que nous en retrouvions une notable quantité dans chaque organe.

La marche de l'empoisonnement a été la suivante :

Nous avons fait absorber à un chien de 6 kil. 500 :

1° Une solution composée ainsi :

Iodure de potassium....	2 gr. 62	I	correspondant 2 gr. 04
Eau	100 grammes.		

2° Une heure après :

Cyanure de potassium..	0 gr. 427	HCN	correspondant 0 gr. 177
Eau	100 grammes.		

Les signes présentés ont été les suivants :

L'animal, immédiatement après l'absorption de la deuxième solution, a eu des vomissements abondants; une grande partie du toxique a été rejetée.

Après une minute : Tombe. Période d'agitation, se roule. Raideur des membres et de la nuque. Respiration saccadée.

Après deux minutes : Se détend un peu.

Après trois minutes : Agitation, la respiration reprend.

Après cinq minutes : Nouvelle période d'abattement et d'agitation.

Après sept minutes : Abattement. Tétanos. La respiration est de plus en plus longue et pénible.

Après dix minutes : Mort

Milligrammes par kilo d'organe				
		2 heures après la mort.	20 jours après la mort.	40 jours après la mort.
Estomac. . .	{ HCN.....	32,4	0	0
	{ SHCN. . .	0	17,28	15,13
	{ I.....	90	80	80
Sang.....	{ HCN.....	13,5	6,48	3,24
	{ SHCN. . .	0	4,86	8,64
	{ I.....	180	160	140
Poumon . . .	{ HCN.....	30,24	3,13	0
	{ SHCN. . .	0	21,16	22,03
	{ I.....	350	320	310

Nous avons rapproché les résultats obtenus avec ceux de la première expérience. Ces résultats sont différents et ne peuvent nullement se comparer. L'acide cyanhydrique était contenu en grande partie dans le sang pour le premier cas; dans celui-ci, c'est justement dans le sang qu'il est en plus faible proportion.

Nous ne pouvons donc établir aucun parallélisme. Les deux intoxications se sont produites d'une manière différente et ne peuvent donner des résultats se traduisant d'une façon identique.

Pour vérifier notre raisonnement relatif aux vitesses d'absorption des substances administrées, établissons encore le rapport

$$\frac{\text{HCN}}{\text{I}}.$$

$$\text{Solution administrée } \frac{\text{HCN}}{\text{I}} = \frac{0,177}{2,01} = 0,08$$

$$\text{Estomac} \dots\dots\dots \frac{32,4}{90} = 0,3$$

$$\text{Sang} \dots\dots\dots \frac{13,5}{180} = 0,07$$

$$\text{Poumon} \dots\dots\dots \frac{30,24}{350} = 0,08$$

Comme on le voit, dix minutes ont suffi pour que dans le sang et le poumon se trouve rétabli le rapport $\frac{\text{HCN}}{\text{I}}$.

Expérience n° 3.

Nous avons voulu nous mettre dans le cas d'un empoisonnement commis, à défaut de cyanure, avec de l'eau de laurier-cerise.

Un chien de 7 kil. 500 a été intoxiqué par ingestion de :

1° Une solution :

Iodure de potassium... 2 gr. 60 I correspondant 2 grammes.
Eau..... 100 grammes.

2° Une heure après :

Eau de laurier-cerise... 100 grammes correspondant à 101 milli-
grammes d'acide cyanhydrique.

Les symptômes ont été les suivants :

Pendant trois minutes : Période d'excitation, tourne sur lui-même.

Après trois minutes : Tremble, se roule à terre, se couche; raideur des membres.

Après huit minutes : Urine.

Après dix minutes : Après une nouvelle période d'excitation, puis de calme, la respiration devient de plus en plus profonde et pénible. Temps entre chaque respiration de plus en plus long.

Après trente minutes : Mort.

		Milligrammes par kilo d'organe		
		2 heures après la mort.	20 jours après la mort.	40 jours après la mort.
Estomac...	HCN.....	59,4	27,54	15,12
	SHCN....	0	22,68	26,4
	I.....	520	480	520
Sang.....	HCN.....	7,56	4,59	0
	SHCN....	0	2,70	3,24
	I.....	350	300	300
Poumon...	HCN.....	17,28	6,048	0
	SHCN....	0	6,104	4,752
	I.....	64	64	56

La quantité d'acide cyanhydrique ingérée a été plus faible, environ la moitié de celles données dans les expériences précédentes. La mort a été beaucoup plus lente. Les résultats peuvent se rapprocher de ceux de la deuxième expérience.

Un fait nous a frappé : les chiffres élevés pour HCN vingt jours après la mort, et surtout la quantité trouvée dans l'estomac quarante jours après la mort.

La transformation de l'acide cyanhydrique en acide sulfo-cyanhydrique se fait toujours dans le sens indiqué, mais il persiste toujours de l'acide cyanhydrique libre, ceci paraît dû à la présence de quantité assez forte d'iodure, comme si l'iodure empêchait la disparition de l'acide cyanhydrique par rapport à l'iode. A ce point de vue, cette expérience est en parfait accord avec la précédente pour montrer la diffusion de l'acide cyanhydrique.

Solution absorbée	$\frac{\text{HCN}}{1} = \frac{0,101}{2} = 0,05$
Estomac.....	$\frac{594}{520} = 0,1$
Sang.....	$\frac{756}{350} = 0,02$
Poumon.....	$\frac{17,2}{64} = 0,2$

		ESTOMAC		SANG		POUMON	
		HCN	SHCN	HCN	SHCN	HCN	SHCN
1 ^{re} expérience	Après la mort..	97	0	189	0	10,26	0
	20 jours après .	5,4	24	6,2	16	0	8,64
	40 jours après .	0	24	5,4	18	0	7,52
2 ^e expérience	Après la mort..	32,4	0	13,5	0	30,24	0
	20 jours après .	0	17,28	6,48	4,86	3,13	21,16
	40 jours après .	0	15,13	3,24	8,64	0	22,03
3 ^e expérience	Après la mort..	59,4	0	7,56	0	17,28	0
	20 jours après .	27,54	22,68	4,59	2,70	6,04	4,10
	40 jours après .	15,12	26,4	0	3,24	0	4,7

Rapport $\frac{\text{CyN}}{\text{I}} = 0,1 \dots\dots$	I = 60	I = 150	I = 0
	1,6 +	1,2 +	+ ∞
Rapport $\frac{\text{CyN}}{\text{I}} = 0,08 \dots\dots$	I = 90	I = 180	I = 350
	0,3 —	0,07 +	0,08 +
Rapport $\frac{\text{CyN}}{\text{I}} = 0,05 \dots\dots$	I = 520	I = 350	I = 64
	0,1 +	0,02 +	0,2 +

CONCLUSION

1° Après MM. Chelle et Le Quinio, nous avons vérifié qu'après la mort et au cours de la putréfaction cadavérique, une notable quantité de l'acide cyanhydrique ingéré se transformait en acide sulfocyanique et que souvent c'était seulement à cet état qu'il existait ;

2° Les acides cyanhydrique et sulfocyanique doivent donc être recherchés dans l'estomac, le sang et le poumon ;

3° Même en présence d'iodure, il sera possible, en suivant la technique que nous avons décrite, de faire réapparaître sous sa forme primitive d'acide cyanhydrique l'acide sulfocyanique formé au cours de la putréfaction. Cette technique seule permettra à l'expert de découvrir sûrement un empoisonnement ;

4° Nous avons aussi montré que l'iode paraissait retarder la disparition de l'acide cyanhydrique dans le cadavre. Nous avons mis en évidence que l'acide cyanhydrique pénétrait beaucoup plus vite dans les tissus que l'iode (l'absorption ou la diffusion étant extrêmement plus rapide).

Vu : *Le Doyen,*
C. SIGALAS.

VU, BON A IMPRIMER :
Le Président,
L. CHELLE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 30 juin 1924.
Le Recteur de l'Académie,
F. DUMAS.

